

L1 ANSWER 1 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN  
AN 1998-028041 [03] WPINDEX  
DNC C1998-009589

TI Di benzylidene sorbitol for use in polyolefin resin composition - prepared  
by mixing di benzylidene sorbitol with poly ol, especially for use as  
additives for polyolefin articles.

DC A17 A60 E13

PA (SHIV) NEW JAPAN CHEM CO LTD

CYC 1

PI JP 09286788 A 19971104 (199803) \* 8 C07D493-04 <--

ADT JP 09286788 A JP 1996-122724 19960418

PRAI JP 1996-122724 19960418

IC ICM C07D493-04

ICS C08K005-053; C08K005-15; C08L023-00

/ BINARY DATA / sugie1trn001.TIF

AB JP 09286788 A UPAB: 19980507

Dibenzylidene sorbitol of formula (I) are new:

(i) 100 Pts. wt. of dibenzylidene sorbitol are mixed with:

(ii) 1-300 pts.wt. of polyols.

Formula (1-1) -p

R1, R2 = 1-8 C alkyl, alkoxy or halogen; and

m, n = 0-3.

Also claimed is a polyolefin composition.

USE - Used as additives for polyolefin.

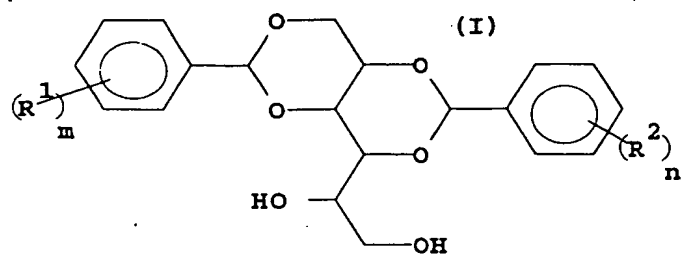
ADVANTAGE - Polyolefin articles contg. (I) have reduced odour and  
high transparencies.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB; GI; DCN

MC CPI: A04-G01B; A08-M10; E06-A02E; E10-E04; E10-G02G2



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-286788

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

|                            |      |            |     |   |
|----------------------------|------|------------|-----|---|
| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | F I        |     |   |
| C07D493/04                 | 106  | C07D493/04 | 106 | B |
| C08K 5/053                 | KEL  | C08K 5/053 | KEL |   |
| 5/15                       | KET  | 5/15       | KET |   |
| C08L 23/00                 |      | C08L 23/00 |     |   |

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全8頁)

|           |                 |          |   |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平8-122724     | (71) 出願人 | 000191250<br>新日本理化学株式会社<br>京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 |
| (22) 出願日  | 平成8年(1996)4月18日 | (72) 発明者 | 藤谷 貫剛<br>京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新<br>日本理化学株式会社内   |
|           |                 | (72) 発明者 | 石川 雅英<br>京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新<br>日本理化学株式会社内   |
|           |                 | (72) 発明者 | 水谷 利洋<br>京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新<br>日本理化学株式会社内   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジベンジリデンソルビトール組成物及びそれを含むポリオレフィン系樹脂組成物

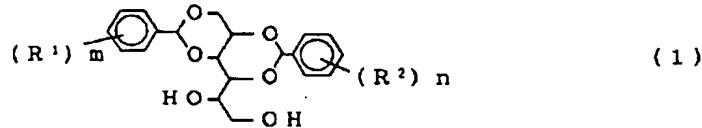
## (57) 【要約】

【目的】 ジベンジリデンソルビトール類の安定性を改良し、更に透明性に優れかつ成形加工時並びに最終成形品中の臭気が大幅に抑制された新規有用なポリオレフィン系樹脂組成物を提案する。

【構成】 ジベンジリデンソルビトール100重量部に対して、1, 2位又は1, 3位に少なくとも2つのアルコール性水酸基を有するポリオール1~300重量部を添加して安定化されたジベンジリデンソルビトール組成物を調製する。更に、ポリオレフィン樹脂に対し、当該安定化されたジベンジリデンソルビトール組成物を配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表されるジベンジリデンソルビトール100重量部に対して、1, 2位又は1, 3位に少なくとも2つのアルコール性水酸基を有するポ



【式中、R¹、R²は同一又は異なって炭素数1～8のア  
ルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。  
m、nは夫々0～3の整数を表す。】

【請求項2】 ポリオールが、ペンタエリスリトール、  
ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、そ  
れらのポリオールと炭素数2～36の脂肪族モノカルボ  
ン酸、炭素数2～36の脂肪族ジカルボン酸、炭素数6  
～24の芳香族モノカルボン酸及び炭素数6～24の芳  
香族ジカルボン酸よりなる群から選ばれる1種若しくは  
2種以上の酸成分とのエステルである請求項1に記載の  
ジベンジリデンソルビトール組成物。

【請求項3】 ポリオールが、ポリビニルアルコール及  
び／又はエチレン-酢酸ビニル共重合体の鹸化物である  
請求項1に記載のジベンジリデンソルビトール組成物。

【請求項4】 ポリオレフィン系樹脂並びに請求項1～  
3のいずれかの請求項に記載のジベンジリデンソルビト  
ール組成物を含有してなることを特徴とするポリオレフ  
イン系樹脂組成物。

【請求項5】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に對  
し、請求項1～3に記載のジベンジリデンソルビトール  
組成物0.05～6重量部を含有してなることを特徴と  
する請求項4に記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、安定化されたジベ  
ンジリデンソルビトール類（以下「DBS類」と略称す  
る。）及び当該DBS類を含有する透明性に優れ、且つ  
熱成形加工時の臭気の発生の抑制されたポリオレフィン  
系樹脂組成物に関する。更に詳しくは、特定の構造を有  
するポリオールを配合することにより、DBS類の熱安  
定性を改善し、DBS類を核剤として配合した組成物の  
熱成形加工時並びに最終成形品中の臭気が大幅に改善  
された透明性に優れるポリオレフィン系樹脂組成物に関  
する。

## 【0002】

【従来の技術】 DBS類は、ポリオレフィン系樹脂、特  
にポリエチレン、ポリプロピレン又はそれらを主成分と  
するコポリマーの核剤として有用な化合物である。特に  
透明性を向上させる効果に優れ、透明性が要求される各  
種容器等の成形分野の樹脂添加剤として広く用いられて  
いる。

リオール1～300重量部を添加してなることを特徴と  
するジベンジリデンソルビトール組成物。

## 【化1】

【0003】しかし、DBS類はその安定性に問題があ  
り、熱成形加工時にベンズアルデヒド類が遊離し、加工  
時に臭気が発生するだけでなく、最終成形品中にもアル  
デヒド臭が残存し、食品容器等の分野における需要の伸  
びを大きく阻害している。

【0004】これまでも上記問題点の改善のために様  
々な提案がなされている。例えば、ヒドロキシルアミン  
或いはフェニルヒドラジン類による処理（特開昭60-  
32791号、特開昭60-42385号）、非芳香族  
有機アミンの添加（特開昭62-4289号）、脂肪族  
金属塩及び乳酸金属塩等による表面処理（特開昭62-  
50355号）、脂肪族アミンの配合（特開平2-19  
6841号）、ソルビン酸及び／又はソルビン酸カリウ  
ムの添加（特開平5-202055号）等の方法が知ら  
れているが、いずれの方法も臭気改善効果が不十分であ  
ったり、安全性に問題がある等の理由から、食品包装容  
器等の分野において用途が限定される等の欠点を有し、  
未だ上記問題点の解決には至っていないのが現状であ  
る。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、安定性の改  
良されたDBS類、更に透明性に優れ、且つ成形加工時  
並びに最終成形品中の臭気が大幅に抑制された新規有用  
なポリオレフィン系樹脂組成物を提案することを目的と  
する。

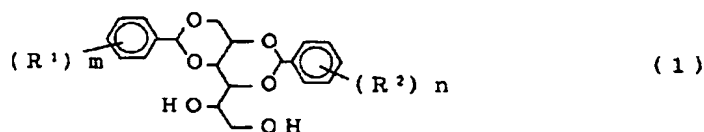
## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる現  
状に鑑み、上記問題点を解決すべく鋭意検討を行った結  
果、DBS類に対し、特定の構造を有するポリオールを  
所定量添加することにより所期の効果が得られることを  
見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至  
った。

【0007】即ち、本発明に係るDBS組成物は、一般  
式(1)で表されるジベンジリデンソルビトール類10  
0重量部に対して、1, 2位又は1, 3位に少なくとも  
2つのアルコール性水酸基を有するポリオール（以下  
「特定ポリオール」と略称する。）1～300重量部を  
添加してなることを特徴とする。

## 【0008】

## 【化2】



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は同一又は異なって炭素数1～8のアルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。  
 $m$ 、 $n$ は夫々0～3の整数を表す。〕

【0009】特定ポリオールとしては、多価アルコール類、多価アルコール類とカルボン酸とのエステル類を掲げることができる。

【0010】多価アルコール類として、より具体的には、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ポリグリセリン、ソルビット、ソルビタン等の低分子多価アルコール類、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体の鹸化物等の高分子多価アルコール類が例示される。

【0011】多価アルコール類とカルボン酸とのエステル類として、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール及びトリメチロールプロパンよりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上のポリオールと炭素数2～36の脂肪族モノカルボン酸、炭素数2～36脂肪族ジカルボン酸、炭素数6～24の芳香族モノカルボン酸及び炭素数6～24の芳香族ジカルボン酸よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上の酸成分とのエステルが挙げられる。

【0012】多価アルコール類に対するカルボン酸のモル数は、生成するエステル化合物が1、2位又は1、3位に少なくとも2つのアルコール性水酸基を残存するように設定される。

【0013】炭素数2～36の脂肪族モノカルボン酸として、より具体的には酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、ヘネイコサン酸、ドコサン酸、椰子油脂肪酸、パーム油脂肪酸、パーム核油脂肪酸、牛脂脂肪酸、米ぬか油、カルナバロウ、キャンデリラロウ、ミツロウを鹸化分解して得られる炭素数22～36のカルボン酸等の飽和カルボン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、魚油を鹸化分解して得られる脂肪酸等の不飽和脂肪酸及びそれらの幾何異性体が例示される。

【0014】脂肪族ジカルボン酸として、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸及びそれらの分岐脂肪酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和二塩基酸、シクロヘキサンジカルボン酸及びその位置異性体、テトラヒドロフタル酸、ナジック酸等の脂環族二塩基酸を例示できる。

【0015】芳香族モノカルボン酸として、安息香酸、炭素数1～18のアルキル置換安息香酸、芳香族ジカルボン酸として、 $o$ 、 $m$ 、 $p$ -フタル酸、炭素数1～18のアルキル置換 $o$ 、 $m$ 、 $p$ -フタル酸を例示できる。

【0016】上記の特定ポリオールの中でも、アルデヒド発生の抑制効果の上で、好ましい化合物を以下に例示する。即ち、多価アルコールとしては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体の鹸化物が掲げられ、多価アルコール類とカルボン酸とのエステル類としては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンと炭素数8～22の脂肪族モノカルボン酸及び／又は炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸とのエステル類を掲げることができる。

【0017】上記特定ポリオールの中でも特に好ましい化合物としては、樹脂成形時の金型汚れ防止、入手の容易さから、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、それらのポリオールと炭素数8～22の脂肪族モノカルボン酸及び／又は炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸とのエステル類、ポリビニルアルコール及びエチレン-酢酸ビニル共重合体の鹸化物が掲げられる。

【0018】更に、樹脂に混練する場合、特に、ペンタエリスリトールと炭素数8～18の脂肪族モノカルボン酸とのエステル、トリメチロールプロパンと炭素数8～18の脂肪族モノカルボン酸、ポリビニルアルコールは、ポリオレフィン等衛生協議会編「ポジティブリストの添加剤要覧」（1990年10月）に記載されている添加剤であることから、食品衛生の上で最も推奨される。

【0019】一般式(1)で表されるDBS類としては、1, 3:2, 4-ジベンジリデンソルビトール、1, 3:2, 4-ジ( $p$ -メチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3:2, 4-ジ( $p$ -エチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3:2, 4-ジ( $p$ -クロルベンジリデン)ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス(2, 4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス(3, 4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール等の同種のベンジリデン基を有する化合物、1, 3-ベンジリデン-2, 4- $p$ -メチルベンジリデンソルビトール、1, 3- $p$ -メチルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4- $p$ -エチルベンジリデンソルビトール、1, 3- $p$ -エチルベンジリデン-2, 4-ベンジリデ

ンソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-クロルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-(2, 4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3-(2, 4-ジメチルベンジリデン)-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-(3, 4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3-(3, 4-ジメチルベンジリデン)-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-p-メチル-ベンジリデン-2, 4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-エチル-ベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-メチル-ベンジリデン-2, 4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-クロル-ベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール等の異種のベンジリデン基を有する化合物等が例示され、単独で又は2種以上の化合物を適宜組み合わせ適用される。

【0020】本発明に係る特定ポリオールは、DBS類100重量部に対して、特定ポリオール1~300重量部、好ましくは10~200重量部、更に好ましくは、20~150重量部である。当該範囲内では所定の効果が得られ、且つ成形物における添加剤のブリードや透明性の低下等の悪影響が見られない。

【0021】本発明に係る特定ポリオールは、特に限定されるものではないが、ソルビトールとベンズアルデヒド類よりDBS類を製造する過程で添加する方法、DBS類に種々のミキサーを用いて粉末混合する方法、メタノール、エタノール等のアルコール類や水等を溶媒としたDBS類のスラリー中にそのまま或いはそれらを溶媒に溶かした溶液を添加して混合し、その後溶媒を留去する方法等が挙げられる。

【0022】特定ポリオールとDBS類は、均一に混合されていても良く、DBS類の表面上を特定ポリオールで皮膜を形成した状態であってもよい。特に、DBS表面を皮膜で被覆した形態のものは、製品の流動性向上、粉塵防止、成形時の昇華抑制に効果があり好ましい。

【0023】かくして得られた特定ポリオールを含むDBS類は加熱時のアルデヒド類の発生量や不均化による純度低下が少なく、従って核剤等の樹脂添加剤として用いた場合に熱履歴による臭気の発生、性能低下の少ない、新規有用な安定化されたDBS類である。

【0024】本発明に係る安定化されたDBS類のポリオレフィン系樹脂に対する配合量は、所定の効果が得られる限り特に限定されるものではなく、適宜選択することができるが、通常、樹脂100重量部に当たり0.05~6重量部程度、好ましくは0.07~2重量部程度配合される。これらの範囲内の配合によって、充分に本発明の効果をj得ることができる。

【0025】DBS類の添加方法としては、一段添加法

が好ましいが、例えば、2~15%程度の高濃度マスターバッチの形態による二段法を採用しても何ら差し支えない。

【0026】本発明に係るポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン系樹脂及びポリオレフィン系樹脂が例示され、より具体的には、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状ポリエチレン、エチレン含量50重量%以上のエチレンコポリマー、プロピレンホモポリマー、プロピレン50重量%以上のプロピレンコポリマー、ブテンホモポリマー、ブテン含量50重量%以上のブテンコポリマー、メチルペンテンホモポリマー、メチルペンテン含量50重量%以上のメチルペンテンコポリマー、ポリブタジエン等が例示される。

【0027】上記コポリマーはランダムコポリマーであってもよく、ブロックコポリマーであってもよい。これらの樹脂の立体規則性は、アイソタクチックでもシンジオタクチックでもよい。

【0028】上記コポリマーを構成し得るコポリマーとして、具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン等の $\alpha$ -オレフィン、1, 4-エンドメチレンシクロヘキセン等のビシクロ型モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル等が例示できる。

【0029】かかる重合体を製造するために適用される触媒としては、一般に使用されているチーグラ-ナツタ型触媒はもちろん、遷移金属化合物(例えば、三塩化チタン、四塩化チタン等のチタンのハロゲン化物)を塩化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウムを主成分とする担体に担持してなる触媒と、アルキルアルミニウム化合物(トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド等)とを組み合わせる触媒系やメタロセン触媒も使用できる。

【0030】本発明に係るポリオレフィン系樹脂の推奨されるメルトフローレート(以下「MFR」と略記する。JIS K 7210-1976)は、その適用する成形方法により適宜選択されるが、通常、0.01~200g/10分、好ましくは0.05~100g/10分である。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物には、使用目的やその用途に応じて適宜、従来公知のポリオレフィン用改質剤を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

【0032】かかるポリオレフィン用改質剤としては、例えば、ポリオレフィン等衛生協議会編「ポジティブリストの添加剤要覧」(1990年10月)に記載されている各種添加剤が挙げられ、より具体的には、安定剤(金属化合物、エポキシ化合物、窒素化合物、燐化合物

物、硫黄化合物等)、紫外線吸収剤(ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等)、酸化防止剤(フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物、イオウ系化合物等)、界面活性剤、滑剤(パラフィン、ワックス等の脂肪族炭化水素、炭素数 8~22 の高級脂肪酸、炭素数 8~22 の高級脂肪酸金属(A l、C a、M g、Z n) 塩、炭素数 8~22 の高級脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数 4~22 の高級脂肪酸と炭素数 4~18 の脂肪族 1 価アルコールとのエステル、炭素数 8~22 の高級脂肪酸アמיד、シリコーン油、ロジン誘導体等)、充填剤(タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、パーライト、珪藻土、炭酸カルシウム、ガラス繊維等)、発泡剤、発砲助剤、ポリマー添加剤の他、可塑剤(ジアルキルフタレート、ジアルキルヘキサヒドロフタレート等)、架橋剤、架橋促進剤、帯電防止剤、難燃剤、分散剤、有機無機の顔料、加工助剤、他の核剤等の各種添加剤が例示される。

【0033】かくして得られる本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物は、熱成形加工時の臭気の発生並びに最終成品中の臭気が抑制され、且つ透明性等の性能の優れた新規有用なポリオレフィン系樹脂組成物である。

【0034】又、本発明に係る樹脂組成物を成形するに際しては、射出成形、押出成形、ブロー成形、圧空成形、回転成形、フィルム成形等の従来公知の成形方法のいずれをも採用できる。

【0035】本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物は、従来 D B S 類を核剤として配合してなるポリオレフィン系樹脂組成物が用いられてきたと同様の分野において適用され、より具体的には、熱や放射線等により滅菌されるディスポーザブル注射器、輸液・輸血セット、採血器具等の医療用器具類;放射線等により滅菌される食品・植物等の包装物;衣料ケースや衣料保存用コンテナ等の各種ケース類;食品を熱充填するためのカップ、レトルト食品の包装容器;電子レンジ用容器;ジュース、茶等の飲料用、化粧品用、医薬品用、シャンプー用等の

缶、ビン等の容器;味噌、醤油等の調味料用容器及びキャップ;水、米、パン、漬物等の食品用ケース及び容器;冷蔵庫用ケース等の雑貨;文具;電気・機械部品;自動車用部品等の素材として好適である。

【0036】

【実施例】以下、実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。

【0037】実施例 1~34

1, 3:2, 4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール(以下「Me-DBS」と略記する。)5gをメタノール30g中で攪拌して分散させながら、第1表に記載の特定ポリオールをイソプロパノール20mlに所定量溶解若しくは分散した溶液を添加した。得られた分散溶液を加熱し、還流条件下、1時間攪拌したものを乾燥して、試料を得た。

【0038】得られた試料を用いて、以下の方法により耐熱性試験を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0039】耐熱性試験

試料6~8mgを直径6mmφのアルミニウム製シーラセル(島津製作所製DSC用シーラセル;P/N201-53090)中に密封し、オープン中で260℃、5分間加熱する。冷却後、シーラセルを開封し、約2mlのジメチルホルムアミドに溶解した溶液のベンズアルデヒド類の発生量及びDBS類の熱不均化率を測定した。測定は高速液体クロマトグラフィーにより行った。ベンズアルデヒド類の発生量が少ないほど加熱による分解が少なく、DBS類の熱不均化率が小さいほど加熱による純度低下が少ないことを示す。

【0040】比較例 1

特定ポリオールを添加しない以外は、実施例1と同様の操作により得られた試料の耐熱性試験を行った。得られた結果を第1表に示す。

【0041】

【表1】

10

20

30

第 1 表

|     | 特定ポリオール                |           | アルデヒドの発生量<br>(ppm) | 熱不均化率<br>(%) |
|-----|------------------------|-----------|--------------------|--------------|
|     | 特定ポリオールの種類             | 添加量 (重量部) |                    |              |
| 実施例 | 1 ペンタエリスリトール           | 100       | 1000               | 0            |
|     | 2 ジペンタエリスリトール          | 100       | 1000               | 0            |
|     | 3 トリメチロールプロパン          | 100       | 1500               | 0            |
|     | 4 ポリビニルアルコール           | 100       | 2000               | 10           |
|     | 5 ペンタエリスリトール・モノステアレート  | 100       | 1200               | 0            |
|     | 6 ジペンタエリスリトール・モノラウレート  | 100       | 1000               | 0            |
|     | 7 ジペンタエリスリトール・ジステアレート  | 150       | 1000               | 0            |
|     | 8 ペンタエリスリトール・アジピン酸エステル | 100       | 1000               | 0            |
|     | 9 トリメチロールプロパン・モノラウレート  | 20        | 5000               | 10           |
| 比較例 | 1 -                    | -         | 8000               | 40           |

## 【0042】実施例10

1, 3 : 2, 4-ジベンジリデンソルビトール (以下「DBS」と略記する。) 200gとペンタエリスリトール・モノステアレート200gとイソプロパノール100gを100℃に加熱しながら1時間攪拌した後、減圧しながら攪拌を続けて、特定ポリオールで被覆した形態のDBSを得た。この試料を実施例1と同様の耐熱性試験を行ったところ、ベンズアルデヒドの発生量は、DBSに対して1000ppmであり、熱不均化率は0%であった。

## 【0043】比較例2

ペンタエリスリトール・モノステアレートを添加しない以外は、実施例10と同様の操作を行った結果、ベンズアルデヒドの発生量は、DBSに対して9000ppmであり、熱不均化率は30%であった。

## 【0044】実施例11

DBS類として、1, 3 : 2, 4-ジ (3, 4-ジメチルベンジリデン) ソルビトール (以下「3, 4-DMBS」と略記する。) を使用した以外は、実施例10と同様に試料調製、耐熱性試験を行ったところ、3, 4-ジメチルベンズアルデヒドの発生量は、3, 4-DMBSに対して1000ppmであり、熱不均化率は0%であった。

## 【0045】比較例3

ペンタエリスリトール・モノステアレートを添加しない以外は、実施例11と同様の操作を行った結果、3, 4-ジメチルベンズアルデヒドの発生量は3, 4-DMBSに対して7000ppmであり、熱不均化率は30%であった。

## 【0046】実施例12

DBS類として、1, 3 : 2, 4-ジ (p-エチルベンジリデン) ソルビトール (以下「Et-DBS」と略記する。) を使用した以外は、実施例10と同様に試料調製、耐熱性試験を行ったところ、p-エチルベンズアル

デヒドの発生量は、Et-DBSに対して1000ppmであり、熱不均化率は0%であった。

## 【0047】比較例4

ペンタエリスリトール・モノステアレートを添加しない以外は、実施例12と同様の操作を行った結果、p-エチルベンズアルデヒドの発生量はEt-DBSに対して8000ppmであり、熱不均化率は30%であった。

## 【0048】実施例13

DBS類として、ベンズアルデヒドと2, 4-ジメチルベンズアルデヒドの混合物とソルビトールとの反応生成物 (以下「反応生成物A」と略記する。) を使用した以外は、実施例10と同様に試料調製、耐熱性試験を行ったところ、ベンズアルデヒド類の発生量は、反応生成物Aに対して1200ppmであり、熱不均化率は0%であった。

## 【0049】比較例5

ペンタエリスリトール・モノステアレートを添加しない以外は、実施例13と同様の操作を行った結果、2, 4-ジメチルベンズアルデヒドとベンズアルデヒドの合計の発生量は反応生成物Aに対して8000ppmであり、熱不均化率は30%であった。

## 【0050】実施例14~23

エチレン含有量3.0重量%のアイソタクチックランダムポリプロピレン樹脂 (以下「r-PP」と略記する。) 100重量部に対して第2表に記載の特定ポリオールを添加して安定化されたMe-DBS 0.4重量部、テトラキス [メチレン-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン (商品名、イルガノックス1010、チバ・ガイギー社製) 0.05重量部及びステアリン酸カルシウム0.05重量部を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、240℃に設定した25mmφの一軸押出機で熔融混練してペレット化した。次に、得られたペレットを樹脂温度240℃、金型温度40℃の条件下で射出成形し、試験



片を調製した。成形時の臭気の有無を第2表に示す。

【0051】次に、得られた試験片を用いて、以下の方法により結晶化温度(Tc)、ヘイズ値を測定した。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0052】結晶化温度(Tc)の測定方法

示差走査熱量計(商品名「DSC7」、PERKIN-ELMER社製)を用いて、JISK 7121に準じて測定した。Tcが高い程、結晶化速度が速く、成形サイクルの短縮が可能である。

#### 【0053】ヘイズ値の測定方法

東洋精機製作所製のヘイズメータを用いて、JISK 6714、JISK 6717に準じて測定した。得られた数値が小さい程、透明性に優れている。

【0054】次に、得られた試験片の臭気評価を以下の乾式法、湿式法にて評価した。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0055】乾式法による臭気評価

試験片20gを225mlのガラス瓶中に密封、110℃の恒温槽に2時間放置した後、その臭気の有無を判定した。

#### 【0056】湿式法による臭気評価

試験片20gと脱イオン水140gを225mlのガラス瓶中に密封し、80℃の恒温槽中に2時間放置し、冷却後その臭気の有無を判定した。

#### 【0057】比較例6

特定ポリオールを添加しない以外は、実施例14と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0058】実施例17

DBS類としてDBSを用いた以外は、実施例15と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0059】比較例7

特定ポリオールを添加しない以外は、実施例17と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0060】実施例18

DBS類としてEt-DBSを用いた以外は、実施例15と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0061】比較例8

特定ポリオールを添加しない以外は、実施例18と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0062】実施例19

DBS類として3,4-DMBSを用いた以外は、実施例15と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0063】比較例9

特定ポリオールを添加しない以外は、実施例19と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0064】実施例20

DBS類として反応生成物Aを用いた以外は、実施例15と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に

示す。

#### 【0065】比較例10

特定ポリオールを添加しない以外は、実施例20と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0066】比較例11

特定ポリオール及びDBS類共に配合しない以外は実施例15と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0067】実施例21

10 樹脂としてアイソタクチックホモポリプロピレン樹脂(MFR=25g/10分、以下「h-PP」と略記する。)を用いた以外は実施例15と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0068】比較例12

特定ポリオールを添加しない以外は、実施例21と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0069】比較例13

特定ポリオール及びDBS類共に配合しない以外は実施例21と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0070】実施例22

直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(密度=0.926g/cm<sup>3</sup>、MFR=20g/10分、以下「LLDPE」と略記する。)100重量部に対して第2表に記載の特定ポリオールを添加して安定化されたMe-DBS 0.4重量部を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、200℃に設定した25mmφの一軸押出機で熔融混練してペレット化した。次に、得られたペレットを樹脂温度200℃、金型温度30℃の条件下で射出成形し、試験片を調製した。成形時の臭気の有無を第2表に示す。

【0071】次に、得られた試験片を用いて、結晶化温度(Tc)、ヘイズ値を測定し、臭気評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0072】比較例14

特定ポリオールを添加しない以外は、実施例22と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0073】比較例15

特定ポリオール及びDBS類共に配合しない以外は実施例22と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0074】実施例23

樹脂として高密度ポリエチレン樹脂(密度=0.967g/cm<sup>3</sup>、MFR=6.7g/10分、以下「HDP E」と略記する。)を用いた以外は実施例15と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0075】比較例16

特定ポリオールを添加しない以外は、実施例23と同様にして評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

#### 【0076】比較例17

50 特定ポリオール及びDBS類共に配合しない以外は実施

例 2 3 と同様にして評価を行った。得られた結果を第 2 【 0 0 7 7 】  
表に示す。 【表 2】

第 2 表

|        | 樹 脂   | 核 剤      |                   |              | 結晶化温度<br>(℃) | ヘイズ値<br>(%) | 臭気評価結果 |     |     |
|--------|-------|----------|-------------------|--------------|--------------|-------------|--------|-----|-----|
|        |       | DBS類     | アミノ酸アルカリ金属塩       |              |              |             | 成形時    | 成形後 |     |
|        |       |          | 化合物               | 添加量<br>(質量部) |              |             |        | 乾式法 | 湿式法 |
| 実施例 39 | r-PP  | Me-DBS   | ベンチリスリトール         | 100          | 128          | 10          | ○      | ○   | ○   |
| 40     | r-PP  | Me-DBS   | ベンチリスリトール・モステアレート | 100          | 128          | 11          | ○      | ○   | ○   |
| 41     | r-PP  | Me-DBS   | トリビニルエーテル         | 100          | 127          | 10          | △      | ○   | ○   |
| 50     | r-PP  | DBS      | ベンチリスリトール・モステアレート | 100          | 118          | 21          | ○      | ○   | ○   |
| 51     | r-PP  | Et-DBS   | ベンチリスリトール・モステアレート | 100          | 126          | 19          | ○      | ○   | ○   |
| 52     | r-PP  | 3,4-DMBS | ベンチリスリトール・モステアレート | 100          | 127          | 12          | ○      | ○   | ○   |
| 53     | r-PP  | 反応生成物A   | ベンチリスリトール・モステアレート | 100          | 126          | 15          | ○      | ○   | ○   |
| 54     | h-PP  | Me-DBS   | ベンチリスリトール・モステアレート | 100          | 133          | 20          | ○      | ○   | ○   |
| 55     | LLDPE | Me-DBS   | ベンチリスリトール・モステアレート | 100          | 112          | 30          | ○      | ○   | ○   |
| 56     | HDPE  | Me-DBS   | ベンチリスリトール・モステアレート | 100          | 117          | —           | ○      | ○   | ○   |
| 比較例 6  | r-PP  | Me-DBS   | —                 | —            | 128          | 10          | ×      | ×   | ×   |
| 7      | r-PP  | DBS      | —                 | —            | 119          | 20          | ×      | △   | △   |
| 8      | r-PP  | Et-DBS   | —                 | —            | 127          | 17          | ×      | △   | ×   |
| 9      | r-PP  | 3,4-DMBS | —                 | —            | 128          | 10          | △      | △   | △   |
| 10     | r-PP  | 反応生成物A   | —                 | —            | 127          | 15          | ×      | △   | △   |
| 11     | r-PP  | —        | —                 | —            | 105          | 70          | ○      | ○   | ○   |
| 12     | h-PP  | Me-DBS   | —                 | —            | 133          | 20          | ×      | ×   | ×   |
| 13     | h-PP  | —        | —                 | —            | 114          | 75          | ○      | ○   | ○   |
| 14     | LLDPE | Me-DBS   | —                 | —            | 112          | 29          | ×      | ×   | ×   |
| 15     | LLDPE | —        | —                 | —            | 104          | 54          | ○      | ○   | ○   |
| 16     | HDPE  | Me-DBS   | —                 | —            | 119          | —           | ×      | ×   | ×   |
| 17     | HDPE  | —        | —                 | —            | 112          | —           | ○      | ○   | ○   |

注) 臭気評価結果: ○ 臭気なし、△ 僅かに臭気あり、× 明らかに臭気あり

【 0 0 7 8 】

【発明の効果】本発明に係る特定ポリオールを添加することにより、DBS 類の熱安定性が著しく向上し、加熱時のアルデヒド類の発生や不均化による純度低下が少なくなり、核剤等の樹脂添加剤として用いた場合における

熱成形加工時の臭気の発生並びに最終成形品中の臭気が抑制され、且つ透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物が得られる。更に本発明の安定化された DBS 類は、樹脂混練時の DBS 類の昇華等も抑制され、成形時のロールや金型等の汚れも改善される。

フロントページの続き

(72)発明者 吉村 雅史

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新  
日本理化株式会社内

(72)発明者 池田 直紀

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新  
日本理化株式会社内